

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of
STERZEL et al.

)
) Art Unit:

Serial No. Unassigned

)
) Examiner:

Filed: Unassigned

)

For: HYDROPREPARATION OF NANOCRYSTALLINE LITHIUM TITANATE SPINELS

CLAIM TO PRIORITY

Hon. Commissioner for Patents
and Trademarks
Arlington, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in Germany under the International (Paris) Convention for the Protection of Industrial Property (Stockholm Act July 14, 1967) is hereby requested and the right of priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed.

Germany: 103 19 464.9

Filed : April 29, 2003

A certified copy of the priority document is attached.

Respectfully submitted,

KEIL & WEINKAUF



Herbert B. Keil
Reg. No. 18,967

1350 Connecticut Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20036
(202) 659-0100



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 19 464.9

Anmeldetag: 29. April 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von nanokristallinen
Lithiumtitanat-Spinellen

IPC: C 01 G und C 01 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schmidt C.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinellen, dadurch gekennzeichnet, daß man Lithiumhydroxid und Titanalkoholat in einem Reaktionswasser bildenden Reaktionsgemisch bei erhöhter Temperatur umsetzt.
5
2. Verfahren zur Herstellung von nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinellen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionswasser bildende Reaktionsgemisch einen Alkohol oder einen Glykolether und eine Carbonsäure enthält.
10
3. Verfahren zur Herstellung von nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinellen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei einer Temperatur von 50 bis 180°C und einem Druck von 0,1 bis 3 bar durchführt.
15
4. Verfahren zur Herstellung von nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinellen nach einem der Ansprüche 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Titanalkoholat zu der ersten Komponente für die Reaktionswasser bildende Reaktion 0,8:1 bis 50:1 beträgt.
20
5. Verfahren zur Herstellung von nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinellen nach einem der Ansprüche 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von erster zu zweiter Komponente für die Reaktionswasser bildende Reaktion 3:1 bis 0,95:1 beträgt.
25
30
6. Verfahren zur Herstellung von nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinellen nach einem der Ansprüche 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Spinelle bei 350 bis 700°C sintert.
35
7. Verfahren zur Herstellung von nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinellen nach einem der Ansprüche 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße 1 bis 200 nm beträgt.
40
8. Nanokristalline Lithiumtitanat-Spinelle mit einer Partikelgröße 1 bis 200 nm, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 oder 7.
45

2

9. Verwendung der nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinelle, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 oder 7 als Anodenmaterial für wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien.

5 10. Wiederaufladbare Lithium-Batterien, die nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinelle, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 oder 7 als Anodenmaterial enthalten.

10

15

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Herstellung von nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinellen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinellen durch Umsetzung von Lithiumhydroxid und Titanalkoholaten in einem Reaktionswasser
10 bildenden Reaktionsgemisch bei erhöhter Temperatur.

Aus Elektrochemical and Solid-State Letters (2002), 5(2), A39 - A42 ist die Herstellung von nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinellen durch Umsetzung von Lithiummethoxid und Titan(IV)alkoxiden
15 durch die Sol-Gel-Methode bei erhöhter Temperatur bekannt.

Nachteilig an diesen Verfahren ist das entstehende Gel und dessen Aufarbeitung.

20 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuweichen.

Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinellen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Lithiumhydroxid und Titanalkoholat in einem Reaktionswasser bildenden Reaktionsgemisch bei erhöhter Temperatur umsetzt.
25

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich wie folgt durchführen:
30

Man kann die erste Komponente für die Reaktionswasser bildende Reaktion, das Titanalkoholat und Lithiumhydroxid vorlegen und anschließend die zweite Komponente für die Reaktionswasser bildende Reaktion zugeben und unter erhöhter Temperatur, in der Regel 50
35 bis 180°C, bevorzugt 60 bis 150°C, besonders bevorzugt 70 bis 140°C, mit der Maßgabe, daß die Temperaturobergrenze von der Rückflusstemperatur des gesamten Reaktionsgemisches bestimmt ist, und einem Druck von 0,1 bis 3 bar, bevorzugt 0,5 bis 2 bar, besonders bevorzugt bei Atmosphärendruck (Normaldruck) die Umsetzung voll-
40 enden.

Der erhaltene Feststoff, die nanokristallinen Lithiumtitanat-Partikel, werden in der Regel durch Eindampfen der Reaktionsmischung und anschließende Trocknung, bevorzugt Sprühtrocknung isoliert.
45

2

Das Molverhältnis von Titanalkoholat zu der ersten Komponente für die Reaktionswasser bildende Reaktion liegt in der Regel bei 0,8:1 bis 50:1, bevorzugt bei 0,95:1 bis 10:1, besonders bevorzugt bei 1:1 bis 5:1, insbesondere bei 1:1 bis 3:1. Das Molverhältnis der ersten zur zweiten Komponente für die Reaktionswasser bildende Reaktion liegt in der Regel bei 3:1 bis 0,95:1, bevorzugt bei 2,5:1 bis 1:1, besonders bevorzugt bei 1:1 bis 1,5:1.

Als Reaktionswasser bildende Reaktionen eignen sich beispielsweise Veresterungen, Amidbildungsreaktionen oder Veretherungen, bevorzugt sind jedoch Veresterungen, besonders bevorzugt Veresterungen unter Komponenten, die im Reaktionsgemisch vorhanden sind wie beispielsweise Etheralkohole.

Im Falle einer Veresterungsreaktion als Quelle des Reaktionswassers ist bevorzugt, die Alkoholkomponente als erste Komponente vorzulegen beispielsweise zusammen mit dem Titanalkoholat und ggf. dem Lithiumhydroxid und als zweite Komponente eine organische Säure der Mischung aus den zuvor genannten drei (3) Komponenten zuzusetzen, bevorzugt zuzutropfen.

Lithiumhydroxid kann in fester Form beispielsweise als Pulver, Kugeln, Pellets oder in beliebigen anderen Formen eingesetzt werden. Das eingesetzte Lithiumhydroxid ist in der Regel trocken oder wasserfrei, d.h. es werden keine wässrigen Lithiumhydroxid-Lösungen eingesetzt und es wird auch kein Wasser zugesetzt.

Als Titanalkoholate eignen sich beispielsweise Titanetetramethanolat, Titanetetraethanolat, Titanetetra-n-propanolat, Titanetetra-iso-propanolat, Titanetetra-n-butanolat, Titanetetra-iso-butanolat, Titanetetra-sec.-butanolat, Titanetetra-tert.-butanolat, Titanetetra-n-pentanolat und Titanetetra-iso-pentanolat, bevorzugt Titanetetraethanolat, Titanetetra-n-propanolat, Titan-butanolat, Titanetetra-sec.-butanolat und Titanetetra-tert.-butanolat, besonders bevorzugt Titanetetra-n-propanolat, Titanetetra-iso-propanolat, Titanetetra-n-butanolat und Titanetetra-iso-butanolat oder deren Gemische.

Als erste Komponente für die Reaktionswasser bildende Reaktion eignen sich organische Lösungsmittel, Suspensionsmittel oder Dispergiermittel in der Regel polare organische Lösungsmittel, Suspensionsmittel oder Dispergiermittel, besonders aliphatische Alkohole, Etheralkohole oder deren Gemische mit einem Siedepunkt unterhalb von ca. 300°C unter Normaldruck. Diese können wasserfrei oder bevorzugt in handelsüblicher nicht wasserfreier Form eingesetzt werden, jedoch wird kein zusätzliches Wasser zugegeben.

3

Als Alkohole eignen sich C₁- bis C₈-Alkanole, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, sec.-Butanol oder tert.-Butanol, besonders bevorzugt C₁- bis C₃-Alkanol wie Methanol, Ethanol, 5 n-Propanol oder Iso-Propanol, insbesondere Methanol oder Ethanol.

Als Etheralkohole eignen sich alle bekannten Glykolether wie beispielsweise Ethylenglykol-mono-methylether, Ethylenglykol-mono-ethylether, Ethylenglykol-mono-n-propylether, Ethylenglykol-10 mono-iso-propylether, Ethylenglykol-mono-n-butylether, Ethylenglykol-mono-iso-butylether, Ethylenglykol-mono-sec.-butylether, Ethylenglykol-tert.-butylether, Diethylenglykol-mono-methylether, Diethylenglykol-mono-ethylether, Diethylenglykol-mono-n-propylether, Diethylenglykol-mono-iso-propylether, Diethylen-15 glykol-mono-n-butylether, Diethylenglykol-mono-iso-butylether, Diethylenglykol-mono-sec.-butylether, Diethylenglykol-tert.-butylether, bevorzugt Ethylenglykol-mono-ethylether, Ethylenglykol-mono-n-propylether, Ethylenglykol-mono-iso-propylether, Ethylenglykol-mono-n-butylether, Ethylenglykol-mono-iso-butyl-20 ether, Ethylenglykol-mono-sec.-butylether, Ethylenglykol-tert.-butylether, Diethylenglykol-mono-ethylether, Diethylenglykol-mono-n-propylether, Diethylenglykol-mono-iso-propylether, Diethylenglykol-mono-n-butylether, Diethylenglykol-mono-iso-butylether, Diethylenglykol-mono-sec.-butylether und Diethylen-25 glykol-tert.-butylether, besonders bevorzugt Ethylenglykol-mono-n-propylether, Ethylenglykol-mono-iso-propylether, Ethylenglykol-mono-n-butylether, Ethylenglykol-mono-iso-butylether, Ethylenglykol-mono-sec.-butylether, Ethylenglykol-tert.-butylether, Diethylenglykol-mono-n-propylether, Diethylenglykol-mono-iso-propylether, Diethylenglykol-mono-n-butylether, Diethylenglykol-mono-iso-butylether, Diethylenglykol-mono-sec.-butylether und Diethylenglykol-tert.-butylether, insbesondere Ethylenglykol-mono-iso-propylether, Ethylenglykol-mono-iso-butylether, Ethylen-30 glykol-tert.-butylether, Diethylenglykol-mono-iso-propylether, Diethylenglykol-mono-iso-butylether und Diethylenglykol-tert.-butylether.

Als zweite Komponente für die Reaktionswasser bildende Reaktion eignen sich organische Säuren wie Carbonsäuren, beispielsweise 40 Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Orthocarbonsäuren wie Trimethylorthoformiat oder deren Gemische mit einem Siedepunkt unterhalb von ca. 300°C unter Normaldruck. Diese können wasserfrei oder bevorzugt in handelsüblicher nicht wasserfreier Form eingesetzt werden, jedoch wird kein zusätzliches Wasser zugegeben.

4

Die erfindungsgemäßen nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinelle haben in der Regel eine Partikelgröße von 1 bis 200 nm, bevorzugt 1 bis 50 nm, besonders bevorzugt 1 bis 20, insbesondere 1 bis 15 nm, insbesondere bevorzugt 1 bis 10 nm, ganz besonders bevorzugt 2 bis 8 nm.

Die erfindungsgemäßen nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinelle eignen sich als Anodenmaterial für wiederaufladbare Lithium-Batterien, bevorzugt als Anodenmaterial für wiederaufladbare Lithium-Batterien.

Zum Einsatz der erfindungsgemäßen nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinelle als Anodenmaterial für wiederaufladbare Lithium-Batterien kann das Spinell-Material bei Temperaturen von 350 bis 700°C, bevorzugt 400 bis 690°C, bevorzugt 450 bis 680°C gesintert werden.

Beispiele

20 Beispiel 1

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 110 g Butylglykol, 5 x 1/30 Mol, insgesamt 55,8 g Titanatetrabutylat, 4 x 1/30 Mol, insgesamt 3,2 g wasserfreies Lithiumhydroxid, und 8 x 1/30 Mol, insgesamt 16,0 g Essigsäure, unter Rühren zugegeben und 24 h bei 120°C umgesetzt. Nach Abkühlung erhielt man eine weiße Suspension. Die Primärpartikelgröße des entstandenen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ betrug 1-3 nm.

Beispiel 1a

30

Ein Teil der in Beispiel 1 erhaltenen Suspension wurde getrocknet. Mittels einer Röntgenheizkamera wurde untersucht, ab welcher Temperatur die Verschmälerung der Röntgenreflexe eintritt, eine Temperatur, bei der im allgemeinen die Verfestigung des Materials eintritt. Im vorliegenden Beispiel liegt diese Temperatur im Bereich von 500 bis 600°C, während sich die kristalline Ordnung an sich ab ca. 400°C vervollkommt.

Beispiel 2

40

Die Reaktion wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde 10 x 1/30 Mol Essigsäure eingesetzt. Die erhaltene Dispersion war viskoser als die von Beispiel 1. Die Primärpartikelgröße des entstandenen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ betrug 1-3 nm. Die Primärpartikel waren jedoch zu größeren Aggregaten verbunden als bei Beispiel 1.

5

Beispiel 3

Die Reaktion wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde 12 x 1/30 Mol Essigsäure eingesetzt. Die erhaltene Dispersion war 5 viskoser als die von Beispiel 2. Die Primärpartikelgröße des entstandenen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ betrug 2-4 nm. Die Primärpartikel waren jedoch zu größeren Aggregaten verbunden als bei Beispiel 2.

Beispiel 4

10

Die Reaktion wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde 16 x 1/30 Mol Essigsäure eingesetzt. Die erhaltene Dispersion war viskoser als die von Beispiel 3. Die Primärpartikelgröße des entstandenen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ betrug 2-4 nm. Die Primärpartikel waren jedoch 15 zu größeren Aggregaten verbunden als bei Beispiel 3.

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Herstellung von nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinellen

5 Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von nanokristallinen Lithiumtitanat-Spinellen, indem man Lithiumhydroxid und Titanalkoholat in einem Reaktionswasser bildenden Reaktionsgemisch bei erhöhter Temperatur umsetzt.

15

20

25

30

35

40

45